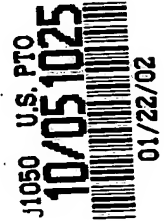


#2

396.41095X00

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant(s): WATANABE, et al.  
Serial No.: Not assigned  
Filed: January 22, 2002  
Title: PRODUCTION OF DIMETHYLOLCARBOXYLIC ACID  
Group: Not assigned



LETTER CLAIMING RIGHT OF PRIORITY

Honorable Commissioner of  
Patents and Trademarks  
Washington, D.C. 20231

January 22, 2002

Sir:

Under the provisions of 35 USC 119 and 37 CFR 1.55, the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on Japanese Application No.(s) 2001-026304 filed February 2, 2001.

A certified copy of said Japanese Application is attached.

Respectfully submitted,

ANTONELLI, TERRY, STOUT & KRAUS, LLP

A handwritten signature in cursive script, appearing to read "William I. Solomon", written over a horizontal line.

William I. Solomon  
Registration No. 28,565

WIS/amr  
Attachment  
(703) 312-6600

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2001年 2月 2日

出願番号  
Application Number:

特願2001-026304

出願人  
Applicant(s):

三菱瓦斯化学株式会社



CERTIFIED COPY OF  
PRIORITY DOCUMENT

2001年11月 9日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



【書類名】 特許願

【整理番号】 P2001-012

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C07C 59/105

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 俊雄

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 岩本 淳

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 宮下 副武

【発明者】

【住所又は居所】 岡山県倉敷市水島海岸通3丁目10番地 三菱瓦斯化学株式会社 水島工場内

【氏名】 渡辺 将史

【特許出願人】

【識別番号】 000004466,

【氏名又は名称】 三菱瓦斯化学株式会社

【代表者】 大平 晃

【電話番号】 03-3283-5121

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 025737

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

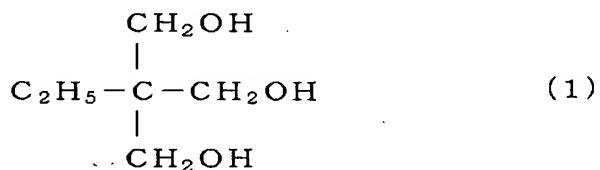
【書類名】 明細書

【発明の名称】 ジメチロールブタン酸の製造法

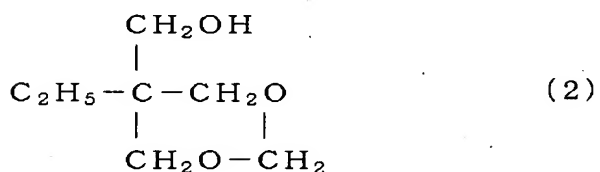
【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸性触媒存在下で（１）式に示されるトリメチロールプロパンとホルムアルデヒドとを反応させて（２）式に示されるサイクリックホルマールを得る工程 A、工程 A で得られたサイクリックホルマールを、硝酸を主成分とする酸触媒存在下で酸化し（３）式に示されるサイクリックカルボン酸を得る工程 B、工程 B で得られたサイクリックカルボン酸を酸性触媒存在下で分解し（４）式に示されるジメチロールブタン酸を得る工程 C、を有することを特徴とするジメチロールブタン酸の製造法。

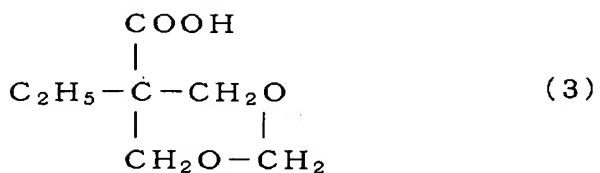
【化 1】



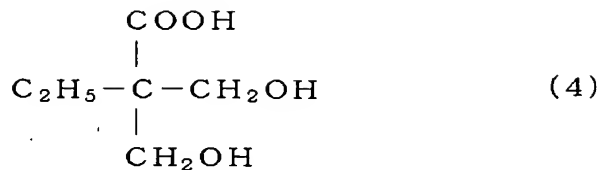
【化 2】



【化 3】



【化 4】



【請求項 2】工程 C でサイクリックカルボン酸を分解する際に、貴金属触媒、ニッケル触媒、または銅クロム触媒を用いて水添分解する請求項 1 に記載のジメチロールブタン酸の製造法。

【請求項 3】工程 C でサイクリックカルボン酸を分解する際に、水または炭素数 1 ～ 4 のアルコールを溶媒に用いて熱分解する請求項 1 に記載のジメチロールブタン酸の製造法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は水性化ポリウレタン樹脂、ポリエステル樹脂、アルキッド樹脂、ポリカーボネート樹脂、可塑剤、潤滑油、界面活性剤、化粧品ของ基剤、反応性モノマーなどの原料として有用なジメチロールブタン酸の製造法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

ジメチロールブタン酸を製造する一般的な方法として、トリメチロールプロパン（以下 TMP と称す）のメチロール基を直接酸化する方法が知られている。酸化方法としては、クロム酸酸化（Jones 酸化）、アルミニウムアルコキサイドによる方法（Oppenaver 酸化）Pt, Pd 等の貴金属による酸化（特開平 6 - 1 9 2 1 6 9 号公報参照）等である。

【 0 0 0 3 】

また、もうひとつの方法として 2,2-ジメチロールブタナール生成工程、ジメチロールブタン酸生成工程、ジメチロールブタン酸回収工程で行う方法（特開平 1 1 - 2 2 8 4 9 0 号公報参照）が知られている。

この2,2-ジメチロールブタナール生成工程は、塩基性触媒下、ノルマルブチルアルデヒド（以下NBALと称す）とホルムアルデヒドをアルドール縮合して2,2-ジメチロールブタナールを生成する。ジメチロールブタン酸生成工程は、得られた2,2-ジメチロールブタナールを過酸化水素で酸化してジメチロールブタン酸を生成する。ジメチロールブタン酸回収工程は、得られたジメチロールブタン酸塩を酸で中和し、ケトン溶媒で抽出し、ジメチロールブタン酸を晶析して得る方法が一般的である。

## 【0004】

## 【発明が解決しようとする課題】

上記の直接酸化法のJones酸化、Oppenaver酸化等は、酸化効率は優れているが、有害な物質の取扱いが必要で、かつ有害な廃棄物を副生する点、又、反応工程が煩雑になる等、工業的に採用するには望ましいとはいえない。また、貴金属による酸化は比較的温和な条件では、反応速度が遅く、又、塩基性条件が必要なため、目的物のジメチロールブタン酸は塩となり酸析によるカルボン酸の回収工程が必要となる。また、硫酸曹達等の廃棄物が発生するため、工業的ではない。

## 【0005】

又、TMPには、化学的に等価なメチロール基が3つ存在するため、TMPをそのまま酸化反応に用いるとモノカルボン酸の他に、ジカルボン酸やトリカルボン酸の生成が避けられない。この事を避けるため、TMPの反応率を低く設定する方法もあるが、生産効率を考えると不利であり、さらに未反応TMP、副生したジカルボン酸等の分離工程が必要となる。

## 【0006】

アルカナールを酸化する方法では、NBALとホルムアルデヒドをアルドール縮合して2,2-ジメチロールブタナールを生成する。しかし、この2,2-ジメチロールブタナールは、熱に弱く安定でないため、NBALからの収率が低くなる。また、アルドール縮合に水酸化ナトリウム等の塩基性触媒を用いるため、生成したジメチロールブタン酸の精製時に酸析をする必要がある。そのため、工業的に不利となる。

本発明の目的は、TMPを原料としてジメチロールブタン酸を高選択率で得る

方法を提供することである。

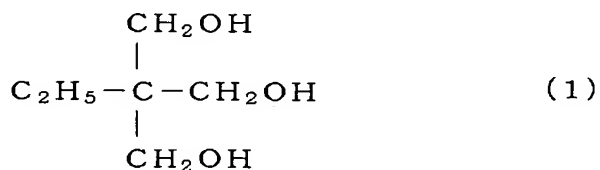
【0007】

【課題を解決するための手段】

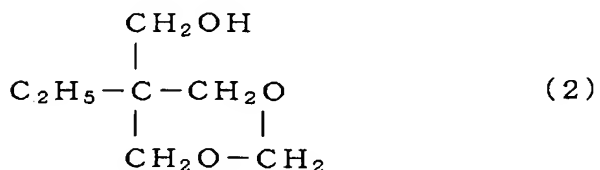
本発明者らは、上記の如き課題を有するジメチロールブタン酸の製造方法について鋭意検討した結果、酸性触媒存在下でTMPとホルムアルデヒドとを反応させてTMPサイクリックホルマル（以下CMFと称す）を合成し、そのサイクリックホルマルのメチロール基を硝酸酸化しサイクリックカルボン酸（以下CBAと称す）合成した後、サイクリックカルボン酸を分解することにより、目的とするジメチロールブタン酸が高選択率で得られることを見出し、本発明に到達した。

即ち本発明は、酸性触媒存在下で（１）式に示されるトリメチロールプロパンとホルムアルデヒドとを反応させて（２）式に示されるサイクリックホルマルを得る工程A、工程Aで得られたサイクリックホルマルを、硝酸を主成分とする酸触媒存在下で酸化し（３）式に示されるサイクリックカルボン酸を得る工程B、工程Bで得られたサイクリックカルボン酸を酸性触媒存在下で分解し（４）式に示されるジメチロールブタン酸を得る工程C、を有することを特徴とするジメチロールブタン酸の製造法に関するものである。

【化５】

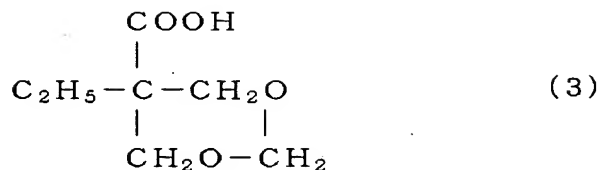


【化６】

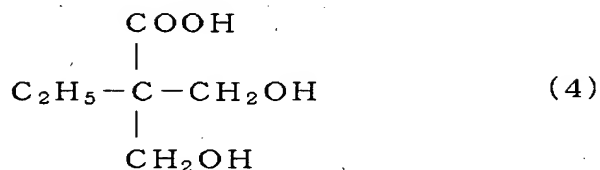




【化7】



【化8】



【0008】

【発明の実施の形態】

工程A（CMFの合成）

本発明では、まず、TMP中に存在する3つのメチロール基のうち2つのみを保護するため酸性触媒下でTMPとホルムアルデヒドを反応させCMFを合成する。本発明では、TMP中の2つのメチロール基を保護する保護基を選択する必要がある。しかし、このメチロール基の保護基としてはエステル、エーテル、アルデヒド等多くのもの知られているが、この中で安定性の上で、硝酸を用いた酸化に耐えうるものとして、本発明では、ホルムアルデヒドを用いて環状アセタールを生成させることが最適である。

【0009】

本発明においてCMFの合成で使用されるホルムアルデヒドはホルムアルデヒド水溶液でも固形のパラホルムアルデヒドでもよい。

ホルムアルデヒドの使用量は、原料であるTMP 1モルに対し0.1～1.5モルである。ホルムアルデヒドを過剰とするよりも、TMPを過剰とする方が副生物を抑えて、高選択率にTMPサイクリックホルマールが得られるので、TMP 1モルに対するホルムアルデヒド使用量を0.6～0.9モルとし、TMP過剰で反応することが好ましい（理論モル比＝1.0）。又、過剰の原料を回収する工程を省略するために、TMP 1モルに対するホルムアルデヒド使用量を0.

9～1. 1モルに設定することができる。

#### 【0010】

CMF合成反応における酸性触媒は、塩酸やリン酸や硫酸の鉱酸類、ギ酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類、又は、その混合物の何れでもよいが、工業的にはリン酸が好ましい。

酸性触媒の使用量は、原料のTMPに対し、0.1～2.0重量%である。副生物を抑えて、高選択率に目的のCMFを得るために、反応条件等に合わせて上記範囲内で選択する。

#### 【0011】

CMF合成反応では、溶媒を使用しなくても反応は進行するが、必要に応じて溶媒を使用しても良い。使用する溶媒としては、エチルセルソルブ、ジオキサン等のエーテル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、ヘキサン、ヘプタン等の脂肪族炭化水素類等が挙げられる。CMF合成反応では、等モルの水が生成するため、また、原料としてホルムアルデヒド水溶液を使用した場合、原料に同伴する水を溶媒との共沸脱水で系外に除去することで、反応を更に円滑に進めることができる。

CMF合成の反応形式は、回分式でも連続式でもよい。また、常圧でも加圧でも反応できる。常圧での反応温度は、触媒量によって異なるが、60℃～100℃である。反応時間は30分～300分である。加圧にした場合、100℃以上にして反応時間の短縮ができる。

TMP過剰反応で得られた反応液は、脱水した後、真空蒸留によりCMFを精製分離する。過剰のTMPは蒸留缶出液として回収する。ホルムアルデヒド過剰の反応の場合、脱水時に過剰のホルムアルデヒドを回収した後、真空蒸留によりCMFを精製分離する。

#### 【0012】

#### 工程B（CMFの酸化）

本発明では、メチロール基の酸化に硝酸を主成分とする酸を触媒として用いる事が特徴である。酸性条件下での酸化を行う事で、目的物のジメチロールブタン酸の分離において、酸析が不要となる。又、副生したNOは回収後、空気酸化を

経て硝酸として再利用ができる。

工程 A で得られた C M F は精製分離した後、硝酸を主成分とする酸を触媒として用いて酸化する。

酸化に使用する硝酸は C M F に対して、1.5 ～ 3.0 モルで、好ましくは 1.9 ～ 2.3 モルである。（理論モル比 = 2.0）

硝酸以外の酸として硫酸等を混合しても良く、硝酸 1 モルに対して 0 ～ 1.0 モルである。

硝酸は水溶液で仕込むがその水溶液濃度は、10% ～ 63% である。又、酸化反応を円滑に進めるために、亜硝酸ナトリウム、バナジン酸アンモニウム、酸化バナジウム（V）等を触媒として使用することができる。

#### 【0013】

C M F 酸化の反応形式は、回分式でも連続式でもよい。

反応温度と時間は、仕込む硝酸の水溶液濃度によって異なるが、30℃ ～ 100℃ で 1 時間 ～ 5 時間である。

酸化後は、脱水しながら、未反応の硝酸を留出させる。

#### 【0014】

工程 C（C B A の分解）

酸化によって得られた C B A の分解は、水添による分解と水又はアルコール溶媒中での熱分解の二通りがある。

水添分解の場合、水添触媒に Pt, Pd 等の貴金属触媒、ニッケル触媒、または銅クロム触媒を使用する。

水添反応形式は、回分式でも連続式でもよい。反応時の水素圧は、使用する触媒によって異なるが、0.2 ～ 15.0 MPa である。水添反応させる C B A は、水で希釈して C B A 濃度で 5 ～ 50%、好ましくは、10 ～ 20% にする。水添温度は、120 ～ 200℃ であり、反応時間は、30 分から 5 時間である。

#### 【0015】

熱分解の場合、酸性触媒をもちいて、水又はメタノール、エタノールなどの炭素数 1 ～ 4 のアルコール類を溶媒として加熱分解する。酸性触媒としては、リン酸や硫酸の鉱酸類、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等の有機酸類が

挙げられ、特に、硫酸が好適である。酸の添加量は、加熱条件によって異なるが、通常 5 0 0 p p m から 5 w t % である。加熱温度は 6 0 ° C から 2 0 0 ° C である。1 0 0 ° C 以上の場合、加圧下で行ない還流をかけることが望ましい。

又、メタノール、エタノールなどの炭素数 1 ~ 4 のアルコール類を溶媒とした場合は、熱分解で生成するメチラル等々の低沸点物を熱還流時に分留して系外に除去することで、反応を促進させることが望ましい。

#### 【 0 0 1 6 】

C B A の分解によって得られた D M B A は、水を蒸発除去させた後、溶媒晶析する。晶析に使用する溶媒は、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル等のエステル類、ブタノール等のアルコール類を使用する。

#### 【 0 0 1 7 】

##### 【実施例】

次に実施例により、本発明をさらに具体的に説明する。但し本発明は、以下の実施例により何ら制限されるものではない。

#### 【 0 0 1 8 】

##### 実施例 1

##### (CMF の合成)

1 L 容器に T M P 7 1 0 . 2 g ( 5 . 3 0 m o l ) と 4 0 % ホルムアルデヒド水溶液 2 7 8 . 3 g ( 3 . 7 1 m o l ) 、および触媒としてパラトルエンスルホン酸 1 0 g を仕込み、攪拌下に温度を 1 0 0 ° C まで昇温した。その後、1 0 0 ° C で還流させながら 1 時間反応した。その後、水を留出させながら、1 5 0 ° C まで昇温させた。この時留出水の量は 2 5 2 . 6 g であった。この反応液 7 4 5 . 9 g を真空蒸留し、C M F 5 4 5 . 9 g ( 3 . 7 9 m o l ) を留出させた。この時、釜残 2 0 0 g には T M P が 8 3 % 含まれていた。

#### 【 0 0 1 9 】

##### 実施例 2

##### (CMF の酸化)

5 0 0 m l 容器に 6 0 % 濃硝酸 2 3 0 g ( 2 . 1 9 m o l ) を仕込み、実施例 1 で生成した C M F 1 3 9 g ( 0 . 9 5 2 m o l ) を 3 0 分で滴下した。滴下温

度は40℃を保つように冷却した。滴下後60分40℃を保持した。この反応液をガスクロ分析したところ、原料CMFは実質的に無くなり、CBAがガスクロ面積比で99.9%であった。

この反応液を100℃まで昇温し、残存硝酸と水を除去し、粗CBAを得た。

#### 【0020】

##### 実施例3

(CBAの水添による分解)

500ml加圧容器に実施例2で生成したCBAを50g(0.342mol)と水150gと5%Pd/C触媒2gを仕込み、水素で1.0MPaまで加圧した。これを200℃に昇温し、2時間保持した。この反応液をガスクロ分析したところ、ジメチロールブタン酸がガスクロ面積比で85%あった。この反応液を脱水後100gのメチルイソブチルケトンで晶析したところ、純度99.9%のジメチロールブタン酸を得た。

#### 【0021】

##### 実施例4

(CBAの熱分解)

実施例2で生成したCBA50g(0.342mol)を水150gに希釈した。これを0.3MPaの加圧蒸留塔にフィードし、ボトムの温度を150℃にした。留出液を50g留出させ、缶出液100gを得た。缶出液をガスクロ分析したところ、ジメチロールブタン酸がガスクロ面積比で65%あった。

#### 【0022】

##### 比較例1

500ml容器に60%濃硝酸230g(2.19mol)を仕込み、TMP128g(0.955mol)を30分で滴下した。滴下温度は40℃を保つように冷却した。滴下後60分40℃を保持した。この反応液をガスクロ分析したところ、TMPは無くなり、ガスクロ面積比でDMBAが15%で、ジカルボン酸が30%、トリカルボン酸が50%であった。このため、晶析によりDMBAを高純度で得ることはできなかった。

#### 【0023】

【発明の効果】

上記実施例から明らかなように、本発明によると、酸性触媒存在下でトリメチロールプロパンとホルムアルデヒドとを反応させてサイクリックホルマールを合成し、そのサイクリックホルマールを酸化しサイクリックカルボン酸合成した後、得られたサイクリックカルボン酸を分解することでジメチロールブタン酸が選択率良く得られる。また、酸析が不要なので硫酸曹達のような廃棄物がでない。従って、本発明の工業的価値は大きい。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 トリメチロールプロパン（TMP）を原料としてジメチロールブタン酸を高選択率で得る方法を提供する。

【解決手段】 酸性触媒存在下でTMPとホルムアルデヒドとを反応させ、得られたサイクリックホルマールを、硝酸を主成分とする酸触媒存在下で酸化し、得られたサイクリックカルボン酸を酸性触媒存在下で分解する。

【選択図】 無

認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-026304
受付番号	50100146302
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成13年 2月 5日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成13年 2月 2日
-------	-------------



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004466]

1. 変更年月日 1994年 7月26日  
[変更理由] 住所変更  
住 所 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号  
氏 名 三菱瓦斯化学株式会社